

04 EF

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Oktober 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/79141 A1 ✓

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 41/87, (74) Anwalt: KÖHLER, Walter; Louis, Pöhlau, Lohrentz & Segeth, Postfach 30 55, 90014 Nürnberg (DE).
41/89
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01203 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): CZ, PL.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 2001 (28.03.2001) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 18 458.8 15. April 2000 (15.04.2000) DE
- (71) Anmelder: ERLUS BAUSTOFFWERKE AG [DE/DE]; Hauptstrasse 106, 84088 Neufahrn (DE).
- (72) Erfinder: DENDL, Peter; Gregor-Klier-Strasse 5, 93049 Regensburg (DE). INTERWIES, Jan; Nikolastrasse 30, 84034 Landshut (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IMPARTING A SELF-CLEANING FEATURE TO A SURFACE, AND AN OBJECT PROVIDED WITH A SURFACE OF THIS TYPE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINER SELBSTREINIGUNGSEIGENSCHAFT EINER OBERFLÄCHE UND GEGENSTRAND MIT DIESER OBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to a method for imparting a self-cleaning feature to a surface exposed to meteorological conditions, especially to bricks or roofing tiles according to which the surface is coated with a titanium oxide of the crystalline form anatase. This coating, in particular, is applied to a surface which, in order to obtain a self-cleaning feature, is provided with a structure known for imparting a self-cleaning feature and consisting of elevations of a predetermined height and distribution density. A hydrophobic coating is subsequently applied to the titanium oxide coating.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft einer der Witterung ausgesetzten Oberfläche, insbesondere an Ziegeln oder Dachziegeln, bei dem die Oberfläche mit einem Titanoxid der Kristallform Anatas beschichtet wird. Insbesondere wird diese Beschichtung an einer Oberfläche vorgenommen, die zur Erzielung einer Selbstreinigungseigenschaft mit einer hierzu an sich bekannten Struktur von Erhebungen vorbestimmter Höhe und Verteilungsdichte ausgestattet ist, und anschliessend über der Titanoxid-Beschichtung eine hydrophobe Beschichtung erhält.

WO 01/79141 A1

5

Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft einer Oberfläche und Gegenstand mit dieser Oberfläche

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft einer Oberfläche sowie einen Gegenstand, der eine
15 entsprechende Oberfläche aufweist.

Es ist grundsätzlich bekannt, eine Selbstreinigungseigenschaft von Oberflächen entweder durch Schaffung entsprechender Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung der Oberfläche aus hydrophoben Polymeren oder durch Aufbringen
20 eines Pulvers aus hydrophoben Polymeren oder hydrophobierten Materialien auf der Oberfläche zu erzeugen (WO 96/04123). Die Selbstreinigungseigenschaft ist insbesondere von Bedeutung für solche Oberflächen, die der Umgebung und den Witterungsbedingungen frei ausgesetzt sind, wie Dächer und Gebäudeflächen, Baustoffe, Verglasungselemente, Solarmodule, Zelte und Zeltstoffe, Gehäuse von
25 Fahrzeugen aller Art und dergl., wobei vor allem natürliche Beregnung oder Berieselung mit Wasser ausgenützt wird, um Schmutzansammlungen zu verhindern oder zu beseitigen. Deshalb sind in jüngerer Zeit Anstrengungen unternommen worden, insbesondere keramische Oberflächen, z.B. von Ziegeln oder Dachziegeln, mit Oberflächenstrukturen der vorstehend angegebenen Art zu versehen, die in Verbindung mit einer Hydrophobierung eine
30 Selbstreinigungseigenschaft haben (EP-A 909 747). Aufgrund der Oberflächenstruktur und deren hydrophober Eigenschaft benetzt bei Beregnung oder Berieselung auftreffendes Wasser diese Oberfläche nicht, sondern rollt darauf in Tropfenform ab und nimmt dabei auf der Oberfläche befindliche Schmutzteilechen
35 mit. Dieser Effekt ist unter der Bezeichnung „Lotuseffekt“ (geschützte Marke) bekannt geworden.

- 5 Der Erfindung liegt ebenfalls die Aufgabe zugrunde, an Oberflächen eine Selbstreinigungseigenschaft zu erzeugen, die aber von einer bestimmten Oberflächenstruktur unabhängig ist.

Verfahrensmäßig wird dies dadurch erreicht, daß eine Oberfläche, insbesondere
10 eines Ziegels oder Dachziegels, mit einem Titanoxid der Kristallform Anatas beschichtet wird; ein erfindungsgemäßer Gegenstand weist somit zumindest auf einer im Benutzungszustand der Witterung ausgesetzten Oberfläche eine Beschichtung mit einem Titanoxid der Kristallform Anatas auf.

- 15 Es ist festgestellt worden, daß mit der Kristallform Anatas des Titanoxids beschichtete Oberflächen eine ausgeprägt hydrophile Eigenschaft haben, durch die die Oberfläche benetzendes Wasser sich als feinste Dünnschicht auf der Oberfläche ausbreiten kann ohne Tropfen zu bilden. Diese Eigenschaft ist so ausgeprägt, daß das Wasser insbesondere bei keramischen Oberflächen aufgrund
20 von deren immanenter Rauigkeit in der Lage ist, unter bereits vorhandene Verunreinigungen, selbst fettige oder ölige Anlagerungen, nach Art von Detergentien einzudringen und davon abzuheben. Bei weiterer Bewässerung werden solche Verunreinigungen dann weggeschwemmt. Man kann daher solchermaßen beschichtete keramische Oberflächen auch als selbstreinigend
25 bezeichnen; diese Art der Behandlung der keramischen Oberflächen beschreitet somit einen Weg, der dem Bestreben entgegengerichtet ist, die Oberfläche zum Zweck der Selbstreinigung möglichst hydrophob zu halten.

- Nach einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird eine Oberfläche mit dem
30 Titanoxid beschichtet, welche die nach dem Stand der Technik für die Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft notwendige Oberflächenstruktur entweder bereits aufweist oder diese nach der Beschichtung mit dem Titanoxid erhält, jedoch noch nicht hydrophobiert ist. Anschließend wird die mit der Oberflächenstruktur ausgestattete und mit dem Titanoxid beschichtete Oberfläche auf eine der in
35 Betracht kommenden Arten hydrophobiert. Ein so behandelter Körper weist somit eine Oberfläche auf, die unter der Schicht eines Hydrophobierungsmittels die Beschichtung mit dem Titanoxid trägt. Hierdurch wird zunächst für die Selbstreinigung die hydrophobe Eigenschaft in Verbindung mit der

- 5 Oberflächenstruktur ausgenützt, die eine Benetzung der keramischen Oberfläche gerade verhindert und durch abrollende Wassertropfen eine Selbstreinigung herbeiführt. Da Hydrophobierungsmittel über längere Zeit hinweg jedoch durch die natürliche UV-Strahlung abgebaut oder unwirksam werden können, leidet darunter im Lauf der Zeit die Selbstreinigungseigenschaft. Hierdurch wird jedoch
- 10 erfindungsgemäß die unter der Hydrophobierungsschicht vorgesehene Titanoxid-Beschichtung frei und insofern wirksam, als diese aufgrund einer dem Titanoxid eigenen photokatalytischen Eigenschaft gerade unter der UV-Bestrahlung eine Steigerung der hydrophilen Eigenschaft erfährt. Daher kann die Selbstreinigungseigenschaft so behandelter Flächen über sehr lange Zeit hin
- 15 ausgedehnt werden.

Für die Beschichtung der keramischen Oberfläche mit dem Titanoxid bieten sich verschiedene Verfahren an. Am einfachsten sind Sol-Gel-Verfahren, bei denen beispielsweise das als metallorganische Verbindung vorliegende Titanoxid auf die

20 Oberfläche aufgebracht, die Oberfläche anschließend getrocknet und die Beschichtung wärmebehandelt wird. Die Wärmebehandlung kann in diesem Fall zwischen 500 und 1000 °C stattfinden, um den organischen Anteil der metallorganischen Titanoxid-Verbindung zu beseitigen. Es sind aber insbesondere bei Verbindungen, in denen keine organischen Anteile vorliegen, auch

25 Behandlungen bei erheblich niedrigerer Temperatur denkbar, z.B. bei 50 °C. Auch CVD-Verfahren sind anwendbar, bei denen die Titanoxid-Beschichtung durch Verdampfen aufgetragen wird. Alle diese Auftragsverfahren sind an sich bekannt und bedürfen an dieser Stelle keiner ins einzelne gehenden Erläuterung.

- 30 Auch in der beschriebenen kombinierten Form, bei der die hydrophobe und die hydrophile Eigenschaft der Oberfläche miteinander kombiniert werden in der Form, daß sie in zeitlicher Abfolge nacheinander wirksam werden, kann die Erzeugung der Oberflächenstruktur und deren für die Selbstreinigungseigenschaft notwendige Hydrophobierung auf mehrfache Weise erfolgen. Hierfür stehen u.a. alle Verfahren
- 35 zur Verfügung, die seitens der Anmelderin in älteren Vorschlägen in Zusammenhang mit keramischen Oberflächen bereits beschrieben sind (EP-A 909 747, DE 199 47 524.5, DE 199 58 321.8, DE 199 58 764.7). Sofern die Oberflächenstruktur durch das Aufbringen und Befestigen von Pulverpartikeln auf

5 einer Oberfläche erzeugt wird, kann das Titanoxid unmittelbar die Pulverpartikel und damit nach dem Auftragen die Oberflächenstruktur bilden oder in den Erhebungen enthalten sein. Abweichend davon kann die Oberflächenstruktur auch nach dem Aufbringen der Titanoxid-Schicht aus dieser heraus z.B.durch Prägen erzeugt werden, wodurch ebenfalls die Erhebungen das Titanoxid enthalten.

10

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können zur Hydrophobierung Hydrophobierungsmittel eingesetzt werden, die von vornherein durch Einbau von Titandioxid gegen UV-Bestrahlung stabilisiert sind. Hierdurch wird durch die Ausnutzung der Eigenschaft von Titanoxid die Lebensdauer der

15 Hydrophobierungsschicht wiederum verlängert.

5

Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft einer Oberfläche, insbesondere eines Ziegels oder Dachziegels, bei dem die Oberfläche mit einem Titanoxid der Kristallform Anatas beschichtet wird.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche mittels eines Sol-Gel-Verfahrens beschichtet wird, bei dem ein Sol einer metallorganischen Verbindung des Titanoxids auf die Oberfläche aufgetragen, die Oberfläche getrocknet und anschließend bei höherer Temperatur getempert wird.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor, bei oder nach der Beschichtung der Oberfläche mit einem Titanoxid auf der Oberfläche eine Struktur von Erhebungen vorbestimmter Höhe und Verteilungsdichte erzeugt wird, welche in Verbindung mit einer hydrophoben Eigenschaft in an sich bekannter Weise Voraussetzung für die Erzielung eines Selbstreinigungseffekts ist, und daß anschließend die Oberfläche über der Titanoxidschicht hydrophobiert wird.

25

4. Gegenstand mit einer der Witterung, insbesondere der natürlichen UV-Strahlung, ausgesetzten Oberfläche, insbesondere Ziegel oder Dachziegel, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche eine Beschichtung mit einem Titanoxid der Kristallform Anatas aufweist.

30

5. Gegenstand nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche eine zur Erzielung einer Selbstreinigungseigenschaft geeignete, an sich bekannte Struktur von Erhebungen vorbestimmter Höhe und

35

- 5 Verteilungsdichte aufweist und über der Beschichtung mit Titanoxid eine hydrophobe Beschichtung trägt.
6. Gegenstand nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die
10 Strukturerhebungen durch das Titanoxid gebildet sind oder dieses
enthalten.
7. Gegenstand nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die
Strukturerhebungen durch Titanoxid-Partikel gebildet sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 01/01203

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 10186 A (BOIRE PHILIPPE ; TALPAERT XAVIER (FR); SAINT GOBAIN VITRAGE (FR)) 20 March 1997 (1997-03-20) abstract claims 1,2,22 page 4, paragraph 2 page 6, paragraph 3 -page 7, line 13 page 10, paragraph 3 example 1	1-7
A	EP 0 909 747 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE) 21 April 1999 (1999-04-21) cited in the application claim 1	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 01/01203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9710186 A	20-03-1997	FR 2738813 A	21-03-1997
		AU 7087596 A	01-04-1997
		BR 9610604 A	17-02-1999
		CZ 9800784 A	12-08-1998
		EP 0850204 A	01-07-1998
		JP 11512337 T	26-10-1999
		PL 325527 A	03-08-1998
		TR 9800459 T	22-06-1998
		US 6103363 A	15-08-2000
EP 0909747 A	21-04-1999	DE 19746053 A	22-04-1999

rationales Aktenzeichen

SDOCID: <WO 0179141A1_1_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/DE 01/01203

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 97 10186 A (BOIRE PHILIPPE ;TALPAERT XAVIER (FR); SAINT GOBAIN VITRAGE (FR)) 20. März 1997 (1997-03-20) Zusammenfassung Ansprüche 1,2,22 Seite 4, Absatz 2 Seite 6, Absatz 3 -Seite 7, Zeile 13 Seite 10, Absatz 3 Beispiel 1 -----	1-7
A	EP 0 909 747 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE) 21. April 1999 (1999-04-21) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 01/01203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9710186 A	20-03-1997	FR 2738813 A	21-03-1997
		AU 7087596 A	01-04-1997
		BR 9610604 A	17-02-1999
		CZ 9800784 A	12-08-1998
		EP 0850204 A	01-07-1998
		JP 11512337 T	26-10-1999
		PL 325527 A	03-08-1998
		TR 9800459 T	22-06-1998
		US 6103363 A	15-08-2000
<hr/>			
EP 0909747 A	21-04-1999	DE 19746053 A	22-04-1999
<hr/>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)